

Title	氣體爆發反應　：　火花點火に依る酸素水素爆發反應の 壓力效果
Author(s)	後藤, 廉平; 浦久保, 喜兵衛
Citation	物理化學の進歩 (1942), 16(2): 29-43
Issue Date	1942-03-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/46303
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

 原 報

氣體爆發反應

火花點火に依る酸素水素爆發反應の壓力效果

後 藤 廉 平

浦 久 保 喜 兵 衛

氣體爆發反應には特殊な壓力變化の伴ふ事は、よく知られた處であるが、この壓力變化に關して從來、二通りの理論的取扱ひがなされて來た。即ち一つは反應動力學的立場に立つもので、今一つは熱力學的立場に立つものである。

元來氣體反應の動力學的研究に於ては、壓力變化の記録から反應速度の解析が行はれて居るが、この方法が成立する爲には、(1) 反應が少く共氣相に關して均一に進行する事、及び (2) 反應形式が或程度迄豫想され得る事を前提條件としなければならない。Hinshelwood¹⁾ や Semenoff²⁾ 一派の如く氣體爆發反應に對しても、動力學的方法を延長せんとする者があるが、吾人の見解に依れば、火花爆發は勿論、熱爆發反應に於ても、氣相に關して均一に進行するものでないと考へられる。³⁾ 従て斯る氣體反應に伴ふ壓力變化から直接反應速度を論ずる事には疑問の餘地があると云ふ事になる。

次に實驗記録から最大壓力が與へられた場合、若し反應系の冷却恒數及び反應熱が既知ならば、反應に依て得られた最高溫度が求められ、従つてその溫度に於ける平均の比熱が計算されるわけである。(但し、最高壓力が示された時に、反應は完結されたものと假定されて居る。) これは曾て Nernst 一派に依て行はれた處である。⁴⁾ これら二つの立場は夫々理論的に重要な意味を有するものであると考へられるが、今若し上述の二つの見地が理論的に正しいとしても、實際上實驗に當つて、それらの研究を不可能ならしめる障害がある。それは強い爆發反應に依る壓力效果には特殊な振動が伴ふと云ふ事實である。従てこの壓力效果を主目標とする研究に於ては、一般にこの種の振動を避ける様な條件で實驗が行はれ、比較的この振動現象自身には注意が拂はれて居ない。一方に於て、長い管の中を走る火焰の傳播現象の研究者の間には、この振動的壓力效果と火焰自身の振動との關聯に對する注意が拂はれ、實驗條件の範圍は

1) Hinshelwood; "Kinetics of Chemical Change" Oxford, (1940).

2) Semenoff; "Chemical Kinetics and Chain Reactions" Oxford (1935).

3) S. Horiha and R. Goto; Proc. Imp. Acad., 16, 218 (1940).

堀場-後藤; 日化, 61, 1083 (昭15).

4) Bone and Townend; "Flame and Combustion" Longman Green (1927) p. 264.

比較的狭いが、幾多の實驗記録が残されて居る。そしてその振動数は主として反應管の物理的條件に依て規定されるものであると考へられて居る。⁵⁾ 勿論、記録に現れた振動自身は直接には壓力計の機械的振動に對應するものではあるが、その振動源は間接的とは云へ、爆發反應自身に起因するものである以上、これらの現象は、爆發反應の進行形式の少く共一部に、何等かの周期性を帯びて居る事を暗示するものと考へられる。

本實驗は 始めは反應動力學的研究を目標として出發したものであるが、實驗の結果殆ど常に振動的壓力記録が得られたので、特にこの振動形式と反應系の條件との關係に 注意して實驗を行ひ、爆發反應の壓力効果を觀察したのである。

實 驗 装 置

第一圖は實驗裝置の概観である。各部分に就て説明すると次の通りである。

反應管： 並硝子製で大小八種球狀のものを用ひ共通の摺合せ（第一圖E）を用ひ互に取替へる事が出来る。完全な球形ではないが、大體その直徑と容積とを示すと次表の通りである。

Table I.

番 號	直 徑	容 積
No. 1	7.3cm.	189cc.
No. 2	7.9	253
No. 3	9.7	392
No. 4	10.0	500
No. 5	10.9	661
No. 6	12.3	911
No. 7	12.8	1113
No. 8	13.7	1338

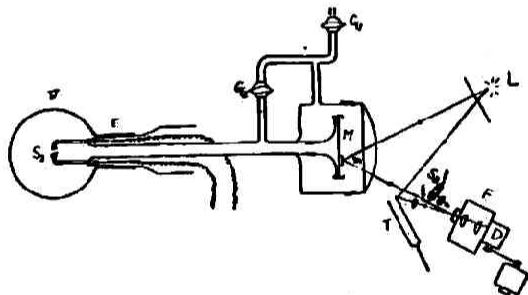


Fig. 1

壓力計： 第一圖Mの部分は直徑 2.28cm の圓形雲母薄膜を用ひた。薄膜の厚さは (I) 0.09 mm. 及び (II) 0.24mm. の二種を用ひた。薄膜は加熱しながら Pixie に依てとりつけ、真鍮製の外輪で漏斗狀の硝子棒に固定した。この膜面の中央部を少しはずれた所にガルバノメータ用鏡の破片を鍍銀面を表にして蜜蝋を以て固着させた。（鍍銀面を裏にすると反射像が二重になる。固着するのに de Kotinsky セメントや封蝋の様な脆い物質を用ひると爆發反應の如き急激な壓力變化の際に割れて離れ易い。）この鏡の面に光源（炭素弧光燈）L からの光を投射し、その反射光線を迴轉攝影機 D に送り、薄膜面の運動狀態を記録した。

時間記録： 音叉 T の腕にとりつけた鏡に光源 L からの光の一部を投射し、その反射光線を壓力記録の下に入れた。音叉は撮影法で豫め較正し振動数は毎秒 59.5, 周期は 0.016 秒なる

5) 磯谷；海燃報，第135號，9頁（昭15）。

Coward, Hartwell and Georgeson: *J. Chem. Soc.*, 1482 (1937).

事を確めた。

撮影装置： 上記壓力計及び管より反射光線、及び反應開始を示す補助火花放電 S_3 の光を暗箱 D に投射し、この中の二枚の長板型レンズに依て、ドラム D に巻きつけたプロマイド紙(オリエンタル製オツシログラフ用 $8.8 \times 33 \text{ cm.}$) 上に收斂せしめた。プロマイド紙の移動速度は $2 \sim 5 \text{ m/sec}$ の程度であつた。プロマイド紙は最大エネルギー現像液 (Eastman D-82) に依て現像した。

火花發生装置： 第二圖に示す様な配線に依て感應コイル I に發生する高壓脈電流を整流管(アマツ KX 142) に依て整流し、この直流電圧を R_3 ($20 \text{ M}\Omega$) なる高抵抗及び A なるマイクロアンメータを用ひて刻々に觀測し、適當な電壓に到達した時、瞬間的に N_2 なる電鍵を閉じると、 S_2 なる反應管の火花間隙に放電が起る。それと同時に補助火花間隙 S_3 にも放電が起り、その光がプロマイド紙上に反應開始點を印する様になつて居る。 S_2 中には大體 10 mmHg 程度の水素を封入してある。これは實驗に用ひた電壓の程度で比較的強光を發する。蓄電器 C は、日本無線ペーパーコンデンサー E-38 型容量 $2 \mu\text{F}$ 耐電壓 2000 V のもので之を六個直列に繋いで用ひた。

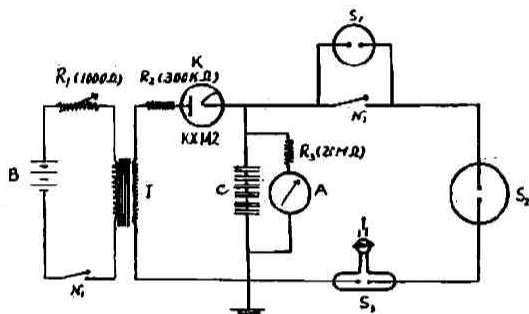


Fig. 2

反應管の火花電極は第一圖 S_2 に示す様なアルミニウムの棒の先端を球狀にしたものを用ひた。(先端直徑 5.3 mm.) 火花間隙は 0.27 mm. (之に挿入し得る雲母板の厚さに依て測る) に保つた。この電極表面は反應を繰返すに従て次第に曇り、火花が發生し難くなる傾向があるので反應が終る度にこの面を細かい研磨紙で靜かに磨いた。この火花電極から壓力計迄の距離は 25.9 cm. 、導管の太さは 7 mm. であつた。

實驗試料： 實驗に用ひた酸素及び水素は市販のものを用ひ、之を濃硫酸及び五酸化燐に依て乾燥した後、酸素水素の比が夫々 $8:1; 4:1; 2:1; 1:2; 4:1; 8:1$ なる割合の混合氣體を、各々別のガス溜に貯へた。

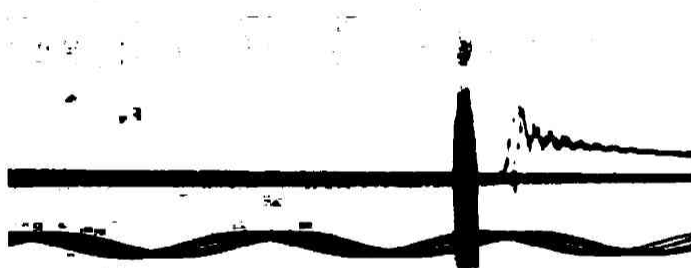
實驗操作： 第一圖の活栓 G_1 及び G_2 を開き充分排氣した後混合氣を壓力計の薄膜の兩側に入れ、然る後 G_1 及び G_2 を閉ち次にドラム D を廻轉し、暗箱のシャッターを開くと同時に、スイッチ(第二圖 N_2) を閉ちて反應管に爆發を起させた後、再びシャッターを閉ちて直ちにプロマイド紙を現像する。この時注意すべき事は、最初壓力計の兩側に混合氣を入れる時、兩側の壓力を等しくしておくとして反應の際、反應管の壓力は一旦増加した後最初の壓力より減少する爲に、壓力計の薄膜は反轉して、この時第三圖に示す様に極めて不規則な振動を作ふから、反

Fig. 3. No. 82. $H_2:O_2=4:1$, $P=7$ cmHg (容器 No. 8, 薄膜 I.)

應が終了しても尙薄膜が外に向つてふくれて居る様に外側の壓力を調節しておく必要がある。

實驗結果

上述の實驗法に依て、夫々異なる條件の下に約170枚の記録寫眞を得た。その代表的な例を示すと第四圖の如きものである。同圖中黒い縦線は火花の光に感光した部分でこの線の中央部が反應開始の時間を示して居る。薄い雲母膜を用ひると火花線と殆ど同時に壓力上昇が認め

Fig. 4. No. 169. $H_2:O_2=2:1$, $P=3.50$ mmHg (容器 No. 8, 薄膜 II.)

られるが(第三圖)、厚い雲母膜では壓力上昇迄に多少の時間がかゝり、一見誘導時間が存在するかの如く見える。之に續いて壓力上昇及び下降曲線に移るわけであるが、この部分には悉く特殊な振動が伴ひ、この結果から反應の經過を壓力の函數として直接解析する事は困難である。併し乍らこの振動型式と實驗條件とを比較通覽すると、兩者間に相當規則的な關係が認められ、且つその中に、爆發反應の特性の少く共一部が現れて居るものと考へられるので以下に於て特にその振動型式に注意して實驗結果を概括的に考察して見やうと思ふ。

記録中に現れた振動型式を便宜上(第四圖~第九圖に就て)分類すると、次の四種になる。

A 型: 一回若くは數回斷續して現れる衝撃性の振動で、その振幅も周期も不規則である。これは一般に $H_2:O_2$ の比が 4:1 から 1:4 の範圍内で現れ、この範圍外 8:1 とか 1:8 の場合には現れない。第四圖の強い上下振動はその典型的なものである。

B 型: 稍規則的な正弦波形をなす部分で振動數 500~1500秒⁻¹ の範圍のものである。第八圖及び後に示す第十七圖はその代表的なものである。第四圖衝撃波の後にもその變形したものが現れる。

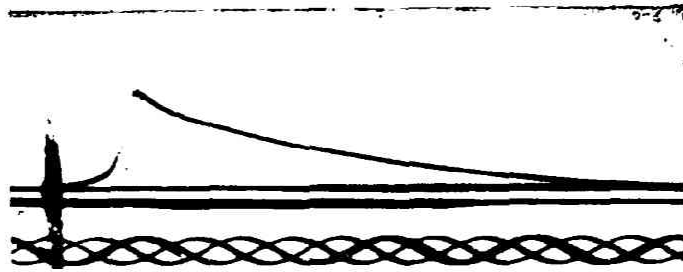


Fig. 5. No. 55. $H_2:O_2=8:1$, $P=8$ cmHg (容器 No. 1, 薄膜 I.)

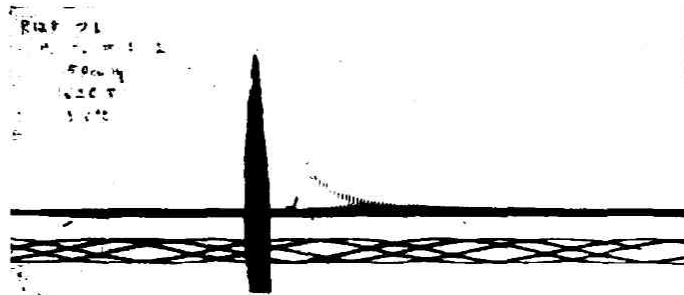


Fig. 6. No. 84. $H_2:O_2=2:1$, $P=3.50$ cmHg (容器 No. 1, 薄膜 II.)



Fig. 7. No. 85. $H_2:O_2=2:1$, $P=3.50$ cmHg (容器 No. 8, 薄膜 II.)

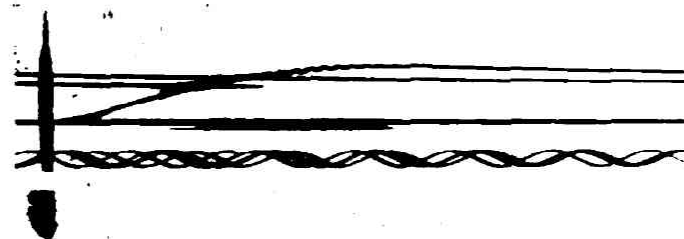


Fig. 8. No. 73. $H_2:O_2=1:8$, $P=8$ cm (容器 No. 5, 薄膜 I.)

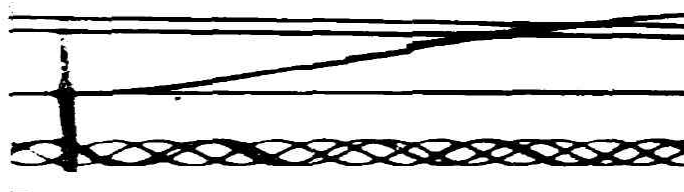


Fig. 9. No. 75. $H_2:O_2=1:8$, $P=7$ cm (容器 No. 8, 薄膜)

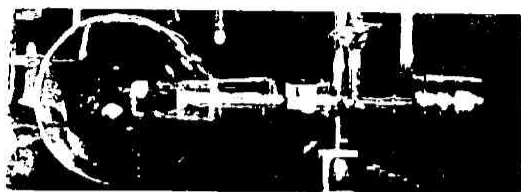


Fig. 10.

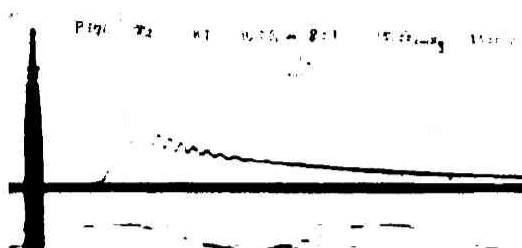


Fig. 11. No. 143. $\text{H}_2:\text{O}_2=8:1$, $P=15\text{ cmHg}$
(容器 No. 2, 薄膜 II. 以下同様)



Fig. 12. No. 145. $\text{H}_2:\text{O}_2=4:1$, $P=10\text{ cmHg}$

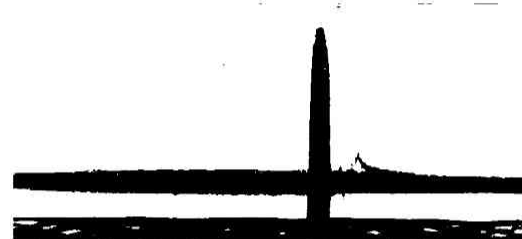


Fig. 13. No. 151. $\text{H}_2:\text{O}_2=2:1$, $P=7\text{ cmHg}$



Fig. 14. No. 154. $\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$, $P=7\text{ cmHg}$

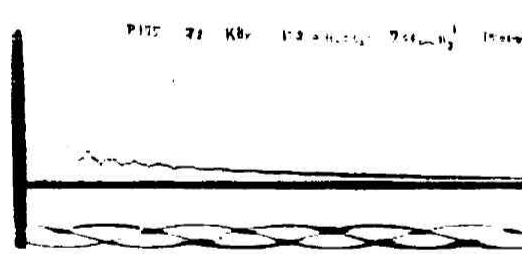


Fig. 15. No. 158. $\text{H}_2:\text{O}_2=1:2$, $P=7\text{ cmHg}$



Fig. 16. No. 163. $\text{H}_2:\text{O}_2=1:4$, $P=10\text{ cmHg}$

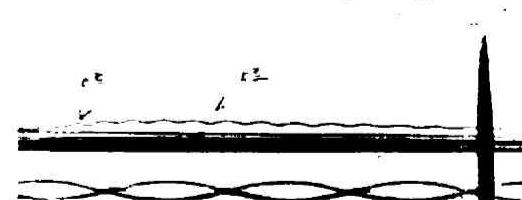


Fig. 17. No. 165. $\text{H}_2:\text{O}_2=1:8$, $P=15\text{ cmHg}$

C 型: 振動數 5000~6000 秒⁻¹ の極めて規則的な振動で, 第四圖の如く B 型振動波の上に重疊して現れたり, 第六圖及び第七圖の様に單獨に現れたりする。

D 型: 組成 $H_2:O_2=1:8$ の場合, 薄い方の雲母膜を用いた際に限つて壓力上昇部に周期並に振幅の極めて小さい振動が現れる(第八圖及び第九圖)。之を D 型と呼ぶ事にする。 $H_2:O_2=8:1$ の場合にその壓力上昇部に認められる壓力曲線の點線狀斷續部分(第五圖)も D 型の變形したものと考へられるので, 之を假に D' 型と呼ぶ事にする。

第十圖~第十七圖の各記録寫眞は No. 2 の反應管に於て, 反應系の組成, 壓力を順に變へた場合の振動型式を示すものである。今之等の振動型式と實驗條件との關係を總括すると第二表の様な結果になつた。

Table II.

No.	$H_2:O_2$	P_0 mm	d	t_1^*	t_2^{**}	V m/sec	振動型式	備考
18	2:1	25	1	0.002	0.03	87	A; C	以下No.76迄 薄膜 (I)
19	"	"	2	0.002	0.006	43	A; C	
20	"	"	3	0.000	0.005	52	A; C	
21	"	"	4	0.000	0.004	65	A; C	
22	"	"	5	0.001	0.004	65	A; C	
23	"	"	6	0.001	0.005	52	A; C	
24	"	"	7	0.001	0.005	52	A; C	
25	"	"	8	0.001	0.006	43	A; C	
26	2:1	35	1	0.001	0.003	87	A; C	
27	"	"	2	0.001	0.002	130	A; C	
28	"	"	3	0.001	0.003	87	A; C	
29	"	"	4	0.001	0.003	87	A; C	
30	"	"	5	0.001	0.003	87	A; C	
31	"	"	6	0.001	0.002	130	A; C	
32	"	"	7	0.001	0.003	87	A; C	
33	"	"	8	0.002	0.004	65	A; C	
34	1:2	25	1	0.001	0.005	52	A; B; C	
35	"	"	2	0.002	0.006	43	A; B; C	
36	"	"	3	0.002	0.007	37	A; B; C	
37	"	"	4	0.002	0.005	52	B;	
38	"	"	5	0.003	0.007	37	B;	
39	"	"	6	0.002	0.006	43	B;	
40	"	"	7	0.002	0.006	43	B;	
41	"	"	8	0.002	0.009	29	A; B; C;	
42	1:2	35	1	0.001	0.004	65	A; B; C;	
43	"	"	2	0.002	0.004	65	A; B; C;	
44	"	"	3	0.001	0.005	52	A; B; C;	

* t_1 は火花線から壓力上昇の認められる迄の時間。

** t_2 は壓力曲線が最大を示す迄の時間。

45	◇	◇	4	0.002	0.005	52	A; B; C; D'
46	◇	◇	5	0.001	0.006	43	A; B; C; D'
47	◇	◇	6	0.001	0.005	52	A; B; D'
48	◇	◇	7	0.001	0.005	52	C; D'
49	◇	◇	8	0.002	0.007	37	B; D'
50	2:1	25	8	—	0.004	65	C
51	1:1	35	8	—	0.003	87	C
52	1:2	◇	8	0.000	0.006	43	C; D'
53	1:2	◇	1	—	0.003	87	A; B; C; D'
54	2:1	◇	8	—	0.003	87	A; C; D'
55	8:1	80	1	—	0.010	26	D'
56	◇	80	5	—	0.009	29	D'
57	◇	◇	8	0.004	0.013	20	D'
58	4:1	40	1	0.002	0.003	87	A; C; D'
59	◇	40	5	0.001	0.004	65	A; C; D'
60	◇	◇	8	—	—	—	D'
61	◇	◇	8	0.001	0.005	52	A; B; C; D'
62	1:1	25	1	—	0.003	87	A; C; D'
63	◇	◇	5	—	0.004	65	A; C; D'
64	◇	◇	8	0.001	0.005	52	C; D'
65	◇	35	1	0.000	0.002	130	A; C; D'
66	◇	◇	5	0.000	0.003	87	A; C; D'
67	◇	◇	8	0.001	0.004	65	C; D'
68	1:1	40	1	0.002	0.008	32	B; D'
69	◇	◇	8	0.002	0.014	18	B; D'
70	◇	◇	8	—	0.015	17	B; D'
71	◇	◇	5	—	0.012	22	B; D'
72	1:8	80	1	—	0.032	8	B; D
73	◇	◇	5	—	0.066	4	B; D
74	◇	◇	8	—	0.081	3	B; D
75	◇	70	8	—	0.077	3	D
76	◇	50	8	—	0.072	4	D
77	8:1	120	8	0.0047	0.0091	29	B
78	4:1	70	1	0.0018	0.0024	108	A; B; C
79	◇	100	1	0.0013	0.0023	112	A; B; C
80	◇	120	1	0.0014	0.0024	108	A; B; C
81	◇	40	8	0.0034	0.005	52	B; C
82	◇	70	8	0.002	0.006	43	A; B; C
83	◇	100	8	0.002	0.003	87	A; B; C
84	2:1	35	1	0.0023	0.002	93	C;
85	◇	◇	8	0.0022	0.0036	72	C;
86	◇	50	1	0.0014	0.0024	108	A; C;
87	◇	◇	8	0.0025	0.0037	70	C;
88	◇	70	1	0.0009	0.0014	185	
89	◇	◇	8	0.0016	—	—	A; C
90	◇	100	1	0.00087	0.00144	180	A; C
91	◇	◇	8	0.0014	—	—	A; B

発光を認め
ず

以下薄膜 (II)

92	1:1	35	1	0.0015	0.0023	113	A; C
93	"	"	8	0.0029	0.0041	61	C
94	"	50	1	0.0012	0.0019	137	A; C
95	"	"	8	0.0021	0.0031	84	A; B; C
96	"	70	1	0.0011	0.0017	153	A; B; C
97	"	"	8	0.0013	0.0024	108	A; B; C
98	"	100	1	0.0009	0.0015	173	A; B; C
99	"	"	8	0.0013	0.0033	78.5	A; B; C
100	1:2	35	1	0.0032	0.0042	62	A; B; C
101	"	"	8	0.0038	0.0061	42.5	B; C
102	"	50	1	0.0023	0.0026	100	A; B; C
103	"	"	8	0.0040	0.0053	49	A; B; C
104	"	70	1	0.0014	0.0025	104	A; B; C
105	"	70	8	0.0627	0.0047	55	A; B; C
106	"	100	1	0.0014	0.0021	124	A; B; C
107	"	"	8	0.0025	0.0052	48	A; B; C
108	1:4	40	8	—	0.017	15	B
109	"	70	1	0.003	0.008	32	B
110	"	"	8	0.005	0.014	19	A; B; C
111	"	100	1	—	—	—	B
112	"	"	8	0.009	0.031	8.4	B
113	"	120	1	0.004	0.0011	236	B; C
114	"	"	8	0.0008	0.0021	124	B; C
115	1:8	86.8	1	—	0.0333	7.8	B; C
116	"	80	8	—	0.067	3.9	B
117	"	100	8	—	0.065	4.0	B
118	"	120	8	—	0.061	4.3	B
119	2:1	200	8	0.013	0.025	10.4	
120	1:1	144	1	0.0029	—	89	
121	"	"	8	0.0035	0.0078	33	B; C
122	"	166	1	0.0018	0.0052	50	B
123	"	"	8	0.0045	0.009	29	B; C
124	1:2	120	1	0.0024	0.004	65	A; B; C
125	"	"	8	0.0028	0.0075	35	A; B; C
126	"	100	1	0.003	0.005	52	B; C
127	"	"	8	0.006	0.009	29	B; C
128	1:4	150	1	0.004	0.008	32	B; C
129	"	"	8	0.005	0.014	18.5	B; C
130	"	200	1	0.002	0.007	37	B
131	"	"	8	0.003	0.012	20	B
132	1:6	150	1	0.0056	0.022	12	B
133	"	"	8	0.0122	0.0394	6.6	B
134	"	200	1	0.0106	0.0197	13	B
135	"	"	8	0.0059	0.0402	6.5	B
136	1:8	"	1	—	0.043	6.0	B
137	"	"	8	—	—	—	B
138	"	250	1	—	0.044	5.9	B

以下 No. 139
迄
(H₂+空氣)

139	?	?	8	0.011	0.080	3.2	B	No. 140 以下 (IL+O ₂)
140	8:1	150	2	0.0020	0.0022	118	B: C	[表面電解質類]
141	?	?	?	0.0015	0.0034	76	B: C	NaCl
142	?	?	?	0.0025	0.0047	55	B	KBr
143	?	?	?	0.0034	0.0060	43	B	KI
144	4:1	100	?	0.0023	0.0032	81.5	A: B: C	なし
145	?	?	?	0.0011	0.0020	180	A: B: C	NaCl
146	?	?	?	0.0016	0.0024	108	A: B: C	KBr
147	?	?	?	0.0012	0.0021	124	A: B: C	KI
148	2:1	70	?	0.0008	0.0015	173	A: C	なし
149	?	?	?	0.0010	0.0014	185	A: C	NaCl
150	?	?	?	0.0007	0.0014	185	A: C	KBr
151	?	?	?	0.0013	0.0016	160	A: C	KI
152	1:1	?	?	0.001	0.002	130	A: B: C	なし
153	?	?	?	0.001	0.002	130	A: B: C	NaCl
154	?	?	?	0.001	0.001	260	A: B: C	KBr
155	?	?	?	0.001	0.001	260	A: B: C	KI
156	1:2	?	?	0.002	0.003	87	A: B: C	なし
157	?	?	?	0.002	0.003	87	A: B: C	NaCl
158	?	?	?	0.001	0.003	87	A: B: C	KBr
159	?	?	?	0.001	0.002	130	A: B: C	KI
160	1:4	100	?	0.002	0.006	43	A: B: C	なし
161	?	?	?	0.003	0.007	37	A: B: C	NaCl
162	?	?	?	0.002	0.006	43	A: B: C	KBr
163	?	?	?	0.003	0.007	37	A: B: C	KI
164	1:8	150	?	—	0.012	20	B: C	なし
165	?	?	?	—	0.036	7.2	B: C	NaCl
166	?	?	?	—	0.056	4.6	B: C	KBr
167	?	?	?	—	0.034	7.6	B: C	KI

考 察

1) 誘導時間

前述の如く、火花線から壓力上昇の認められる迄の時間 t_1 は雲母膜の厚薄即ち壓力計の感度に依て相異なるものである。即ち雲母膜が薄くて壓力感度の大きな場合には火花と殆ど同時に壓力上昇が認められる。換言すれば誘導時間は殆ど無いと考へられる。即ち厚い雲母膜の場合に認められるのは壓力計の「おくれ」或は不感應時間と考ふべきで、火花放電後反應開始までの反應の誘導時間ではない。後に示す Kirkby-Wheeler の實驗記録(第十八圖)に於ても火花と同時に火焰が発生して居るのに、壓力の變化は少しおくれて現れて居る。これは明かに反應初期の壓力變化が比較的小さい事を示すものである。

2) 振動型式

茲に現れて居る振動は雲母膜の振動に外ならないのであるが、その雲母膜の振動には少く

其次の三種の振動原因を考へねばならない。即ち一は雲母膜の固有振動に基くもの、次は反應管内部の氣體の振動に依るもので、第三には、爆發反應の進行形式に直接關係するものである。第一及び第二の振動の根本原因も火花放電に依て起された爆發的化學反應である事は云ふ迄もない事である。この考への下に上記實驗記録に現れた各種振動型式に就て考察して見る。

a) A 型振動に就て。

第二表からもわかる様に A 型衝撃性振動の現はれるのは $H_2:O_2$ の比が 4:1 から 1:4 の範圍であつて、水素及び酸素の過剩に存在する範圍では見られない。即ち水素酸素の等量混合比附近に最も強く現れ易い傾向がある。これから考へると、この衝撃性振動は反應の強さに對應するものであらうと推察される。次にその振動の回數を見ると顯著に大きな振幅を示すものは一回或は二回の程度であるが(例へば第四圖或は第十二圖)比較的振幅の小さいものは、數回に亙つて斷續して頻繁に現れる(第十三圖)。一般にこの衝撃性振動の後に規則的正弦波型振動が続くのであるが、その初めの部分で正弦波型の亂れた部分は何れも、衝撃性振動の發生を示すものと考へられる。これから考へると、この衝撃性振動が原動力となつて強制的にその後の規則的振動(壓力計の薄膜、若しくは管内氣柱の自由振動)を惹起したものと考へられる。第七圖の如く一見少しも衝撃性振動を示さぬかの如く見える場合でもよく見ると、最初の第一回の振動は之に続くものと性質を異にして居る事がわかる。而して、この衝撃性振動の原因は火花に依て開始された爆發反應以外には考へられない。

b) B 型振動。

この振動型は最も廣い範圍に亙つて認められるものである。その振動數は $500 \sim 1500 \text{ 秒}^{-1}$ の範圍で、反應氣體の組成に従て變る傾向が認められる。即ち酸素が多い時には振動數は少く、水素の割合が増すに連れて振動數が増加して居る。且つその振動數は雲母膜の厚さには無關係である處を見ると、この振動は容器内の氣體の振動に關聯するものと考へられる。

c) C 型振動。

この振動型式は B 型振動には大抵附隨して現はれるものであるが、初壓の低い時に限つて單獨に、これだけ現れる事がある。その振動數は薄い雲母膜では約 2000 及び 4000 及び 6000 等の値を示したが厚い方の場合には常に約 6000 附近の値を示した。即ち壓力計の膜の性質に従て變る様に見えるから、この振動は雲母膜自身の固有振動を現すものかとも推察される。(これはもつと多種類の膜に就て試みないと斷定は出来ない。)一般に壓力が低い時には C 型の振幅が大きく、B 型が小さいが、壓力の増加と共に B 型の振幅が増大し C 型は小さくなる(第十七圖)傾向がある。

d) D 型振動。

これは水素酸素の比 1:8 の場合で、且つ薄い雲母膜の時に特に明瞭に現れるもので(第九圖)、その數も、周期も一定しない。この振動に續いて後には緩慢な壓力上昇を示し、之に B

型及び極めて微細な C 型振動(第十七圖)を伴ふ。(この種の反應に於ては、他の場合の様に火花放電と共に全面的發光が認められない。)この不規則な振動は各々獨立に起つた極めて周期の短い單一振動で、その性質に於て A 型衝撃性振動の小さいものと見做す事が出来る。但し A 型に比して、その振幅は遙に小さく、各個振動間の時間間隔は大きい。厚い雲母膜を使つた場合には、この D 型振動は現れて居ないが、それは感度が低い爲で、實際にはこの D 型振動が起つて居るものと考へる可きである。何れにしても A 型及び D 型振動は壓力曲線の初期に現れ且つ共に、その周期振幅が不規則である點で共通の性質を帯びるものである。今、A 型及び D 型振動を共に同種類の衝撃性振動と考へ、且つ反應ガスの組成と比較對照して考へると、酸素酸素の比が 1:8 の時には D 型の如く、振幅が小さく、且その頻度が少いものが、次第に酸素の割合が増すに従て、その振幅と頻度を増し混合比 2:1 附近で最も甚しくなる。而して、更に酸素の割合を増すと、振幅は減衰するが、その頻度間隔は減少しない。即ちこの意味に於て(第五圖) D' の壓力上昇部分に現れる點線狀の不連續部分 D' も、D 型振動の變形したものと考へられる。

要するに A 型振動も D 及び D' 型振動も共に反應氣體の組成に依て最も強く影響される事から考へると、この種の振動は反應の進行形式に最も直接の關係がある様に見える。且つ上述の如く雲母薄膜の感度をよくすれば、A 型 D 或は D' 型の振動の中何れかに酸素及び酸素の比に無關係に常に (1:8~8:1 の範圍に於て) 現れると云ふ事實から逆に考へると、この種の酸素酸素爆發反應自身が A 型、D 型或は D' 型振動に示される様な不連續的經過を採るものと推定される。何れも、各單一振動の周期が極めて短いのが特徴である。

上記の壓力變化に關する諸記録は酸素酸素混合氣體が火花に依て局部的に點火され、茲に生じた小火焰が次第に未反應部分に傳播して行く過程に對應するものと考へられるが、その傳播の仕方が必しも連續的に同滑に進行するものでなくて、周期的に小爆發を繰返へしつゝ、進行するものではないかと云ふ事を暗示して居る。

Kirkby 及び Wheeler⁶⁾ 或は磯谷氏⁷⁾その他の研究に依れば、壓力計に規則的な振動の現れる時には常に傳播火焰尖端が振動しつゝ前進するものである事が確認され、振動燃燒としてよく知られて居る處である。磯谷氏に依ればこの種の振動火焰の振動数は、燃燒管内の火焰の位置に依て定まり、結局この振動現象は、火焰尖端と反應管端との間に介在する氣柱の振動に歸せられるものとされて居る。本實驗に於て認められた B 型或は C 型振動もこの種の振動燃燒に關聯するものかとも考へられるが、若しそれならば、壓力上昇部分に現れる可きものである。従て B 型及び C 型振動は恐らく、火焰の進行には無關係で、A 型或は D 型の衝撃に依て誘發された二次的のものではないかと考へられる。

音響學の示す處に依れば、一般に振動體が外力に依て振動を起し得る爲には、この外力は方

6) Kirkby and Wheeler; *J. Chem. Soc.*,

向並に大きさが一定のものではなくて、必ず何等かの周期性を以て働くものでなくてはならない。而もこの強制振動は外力の振動数が、振動体の固有振動数と極めて近い時に限つて最も有効に働くものであつて、兩振動数の隔りが餘りに大きい時には起らないとされて居る。従て本實驗に於て觀察された様な振動現象が、氣體の爆発反應に依て誘起されると云ふ事實は、それが雲母膜の振動或は氣柱の振動であるとしても、その根本的原動力たる爆発現象自身に何等かの周期性を帯びて居る事を暗示するものと思はれる。これを確める爲には、火焰の傳播狀況の寫眞に依る觀察と壓力記錄とを平行してもつと廣い範圍に互つて作ふ必要がある。

3) 振動型式とノツキング。

磯谷氏その他の研究者に依て、氣體燃焼反應に伴ふ振動現象と内燃機關内に起る“ノツキング”との間に密切なる關係のある事が論じられて居るが、Fenning⁷⁾等が“ノツキング”に相當する壓力記錄として得たものを參考の爲に茲に示すと(第十八圖中 c 及び f)の如きものである。

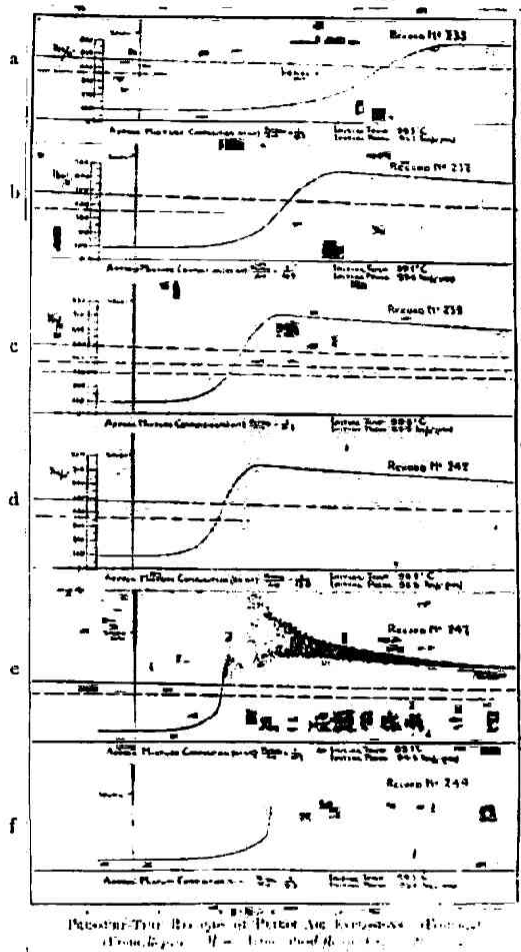


Fig. 18. (Fenning)



Fig. 19. No. 50. $H_2:O_2=2:1$, $P=2.5$ cmHg
(容器 No. 5, 薄膜 I.)

7) Bone and Townend; "Flame and Combustion" p. 294.



A laboratory explosion of methane and air.

Fig. 20. (Kirkby-Wheeler)

実験條件は全く異なるものであるが、吾々の得た結果の一つ(第十九圖)と極めてよく似てゐる事は興味ある處である。

4) 火焰傳播速度と振動.

Kirkby-Wheeler 等の実験結果(第二十圖)を見ると、壓力曲線に現れる振動が最大振幅を示す時に丁度火焰が壓力計に到達して居る。本實驗に於ても、之と同様な現象が起つて居ると假定し、火花放電の時間から振幅が最大を示す迄の時間 t_2 と火花間隙と壓力計間の距離から平均火焰速度を計算すると第二表の V に示す様な結果になつた。これからこの數値が特に大きい時には、一般に強い A 型振動を作つて居る事がわかる。

5) アルカリ鹽類と振動型式.

熱爆發反應に於ては、器壁に塗附されたアルカリ鹽類が著しい爆發抑制作用を示す事が知られて居る。⁹⁾ 本實驗に於ても反應管に種々の鹽類を塗附して見たが、壓力曲線には殆ど影響を認める事が出来なかつた。これは反應は反應管の中央部火花間隙部分から始まり、火焰が器壁に到達した時は反應は殆ど完結して居ると考へられるから、器壁の影響が比較的少いのであらうと推察される。

6) 反應容器の影響.

前記の如く 8 種類の反應管に就て容器の大きさの壓力曲線に及ぼす結果を見ると、その振動型式に於ては殆ど何の差異をも認めなかつたが、振幅は小さい容器の方が幾分大きくなる傾向を示した。

Fig. 21. No. 119, H_2 : 空氣=2:1, $P=20$ cmHg

(容器 No. 8, 薄膜 II.)

9) 本俣, 青水, 後藤; 本誌, 15, 42 (昭16).

7) 非振動燃燒.

最後に水素と空氣の 2:1 混合氣を用ひると第廿一圖に示す様に全然振動を作はぬ記録が得られた. これも上記の振動現象が反應氣體の組成, 従て反應進行形成に關係するものである事を示すものと考へられる.

總 括

(1) 酸素水素混合氣體を火花に依て爆發させる時に起る壓力効果を雲母薄膜壓力計を用ひて撮影記録した.

(2) 殆ど凡ての場合, 壓力曲線に特殊な振動を作ひ, 且つその振動型式が反應系の組成, 壓力等の變化に従て系統的に推移する事を認めた.

(3) この振動的壓力効果の原因は之を誘發せしめた爆發反應自身に在ると考へ, 少く共反應進行形式の一部に, 何等かの周期性を含むものである事を推論した.

終りに臨み, 終始御懇切なる御指導並に御鞭撻を頂いた 堀場教授に厚き感謝の意を表する次第である.

京都帝國大學
化學研究所

(昭和十七年二月十五日受領)

THE EXPLOSIVE REACTIONS OF GASES.

The Pressure Effect of the Spark Ignition of Oxy-hydrogen Gas.

By REMPEI GOTO and KIHEI URAKUBO.

(Abstract)

It is a well known fact that an explosive gas reaction is followed by a sudden pressure change. However, even if a record of any minute pressure change could be made, it would be hard to deal with kinetics of an explosive gas reaction directly from the record. For, according to the authors' view, the reaction not only in a spark explosion but in a thermal explosion, does not proceed homogeneously with respect to the gaseous phase.¹⁾ And further, the pressure effect of the explosive reaction tends to be generally attended by a vibration which necessitates the experiments to be performed under the best possible condition to prevent the vibration. Yet in a certain range of composition or pressure, a considerable vibration generally takes place.

In order to observe the characteristic of such a vibration, the authors recorded the pressure effects of the explosive reactions brought forth by spark ignition of oxy-hydrogen gas under varying pressures and compositions, using different vessels. The experimental apparatus is shown in Figs. 1. and 10. For the pressure indicator, two kinds of mica membranes, (I) 0.09 mm and (II) 0.24 mm thick, and both 3.0 cm in diameter, were used. In each of about 170 records of the pressure effect thus obtained, a vibration is observed and the type of the vibration changes systematically according to the composition as shown in Figs. 11~17 and in Table 2. The types of the vibration being classified into four groups—[A], [B], [C] and [D] (or [D']), the relation between each type and the experimental condition, especially the composition, is summarized in Table 2. The results are explained thus:

Type [A]: As in Figs. 3, 14, etc., a single or several impulsive vibrations with a large amplitude and an extremely short period were observed in the case of the ratio of oxygen to hydrogen, 4:1 to 1:4.

Type [B]: To this type belongs a somewhat regular vibration, such as in Fig. 17, whose frequency is $500\sim1500\text{ sec}^{-1}$. The frequency seems to increase as the concentration of hydrogen is increased. Consequently, it seems probable that the vibration corresponds to that proper to the gas column in the glass tube (0.7 mm in diameter and 27 cm in length) connecting the reaction vessel with the pressure indicator.

Type [C]: A completely regular damped vibration is of this type, which tends to appear at low initial pressures. With the rise of pressure, it becomes superposed on that of Type B,

1) S. Horiba and R. Goto; *Proc. Imp. Acad.*, 16, 218 (1940).

its amplitude coming to be smaller (Fig. 17). The frequency of this type is about $2000\sim6000\text{ sec}^{-1}$, which may be that of the vibration of the mica membrane itself.

It is presumed that the energy source of the vibration of Type [B] or [C] comes from such an impulsive pressure effect represented by Type [A] (or what is lower in intensity), which is directly related to the explosive process of the reaction. It is suggested that such a process of an explosive reaction has some periodic nature in its pressure effect.

Type [D]: The vibration observed intermittently in the part of pressure rise with excess of oxygen, as in Fig. 8, belongs to this type. This vibration can not be observed in the case of the thick mica membrane (II), its amplitude being small. This type of vibration is considered to be a variety of Type [A] as well as of Type [D'], which is observed as a dotted line in the part of pressure rise in the case of hydrogen excess.

It is concluded that, of those four types, [A] and [D] (or [D']) are directly related to the explosive reaction itself, while [B] or [C] corresponds to the forced vibration proper to the gas column or the mica membrane brought forth by that of [A] or [D].

Chemical Institute,

Kyoto Imperial University.